

(9)

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DEUTSCHES PATENTAMT

**DEUTSCHES PATENTAMT**

52

Deutsche Kl.: 12 i. 7/04

10  
11  
21  
22  
43  
44

# Auslegeschrift 1567788

Aktenzeichen: P 15 67 788.0-41 (S 96672)  
Anmeldetag: 21. April 1965  
Offenlegungstag: 27. Mai 1970  
Auslegetag: 26. Juli 1973

#### Ausstellungsriorität:

(30) Unionspriorität  
(31) Datum:  
(32) Land:  
(33) Aktenzeichen:

54 Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff

## 61 Zusatz zu:

62 Ausscheidung

10

**62 Ausscheidung aus:**

10

71 Anmelder: Shell Internationale Research Maatschappij N. V., Den Haag  
(Nederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Pechmann, E. Frhr. von, Dipl.-Chem.  
Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 8000 München

72 Als Erfinder benannt: Heemskerk, Jan; Stuiver, Johannes Christiaan Marinus; Amsterdam (Niederlande)

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
OE-PS 228 744  
US-PS 2 892 687  
US-PS 2 965 452

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator eine oder mehrere Rutheniumverbindungen verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Ruthenium(III)-chlorid verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Temperatur zwischen 325 und 400°C einhält.

Bereiches von 1 bis 5 ata liegt, kann die Reaktion prinzipiell sowohl bei höheren als auch bei niederen Drücken, z. B. zwischen 0,1 und 100 ata, ablaufen.

Die Rutheniumverbindungen werden vorzugsweise auf einem gebräuchlichen Träger wie Silicagel, Aluminiumoxid, Bimsstein und keramisches Material angewandt. Die Rutheniumkonzentration im Kontakt beträgt in der Regel 0,1 bis 15 Gewichtsprozent Metall, bezogen auf die Summe von Metall und Träger.

Der Katalysator kann sowohl im Festbett als auch in der Wirbelschicht eingesetzt werden.

Für die Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff wird gewöhnlich der Chlorwasserstoff mit Luft gemischt. Außer Luft können jedoch auch weitere sauerstoffhaltige Gase ebenso wie reiner Sauerstoff verwendet werden.

Im allgemeinen sollen Chlorwasserstoff und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis zum Einsatz kommen. Man kann aber auch vom stöchiometrischen Verhältnis abgehen und Mischungen über den Katalysator führen, in welchen das Verhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff zwischen dem Fünften und ein Fünftel des stöchiometrischen Verhältnisses liegt.

Der Katalysator wird in üblicher Weise auf dem Träger aufgebracht. Ein sehr geeignetes Verfahren besteht darin, den Träger mit so viel Lösung einer Rutheniumverbindung in Wasser zu vermischen, welche gerade vom Trägermaterial absorbiert werden kann. Auf diese Weise wird der Katalysator gleichmäßig auf dem Träger verteilt, und es braucht keine verbleibende Lösung abgetrennt zu werden. Die Konzentration der Lösung wird so gewählt, daß man das gewünschte Verhältnis von Ruthenium zu Träger erhält. Diese Herstellung ist sehr einfach und unterscheidet sich dadurch vorteilhaft von der Herstellung bekannter Kontakte.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Gasgemisch kann auch ein oder mehrere Kohlenwasserstoffe enthalten. Bei dieser an sich bekannten Oxychlorierung treten die Kohlenwasserstoffe in Reaktion mit dem gebildeten Chlor. Auf diese Weise kann Chlor an ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe angelagert werden, oder Wasserstoffatome von gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen werden durch Chlor ersetzt. In der Regel werden hierbei hohe Umwandlungen von Chlorwasserstoff bei merklich niederen Temperaturen als bei Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen erzielt. Geeignete Temperaturen liegen häufig zwischen 100 und 300°C.

## Beispiel

## Bereitung des Katalysators

Als Träger wurde Kieselerde mit den folgenden Eigenschaften verwendet:

Oberfläche	.....	292 m²/g
Porenvolumen	.....	0,67 cm³/g
Durchschnittlicher Porendurchmesser	.....	91,4 Å
Na-Gehalt	.....	0,13%
Fe-Gehalt	.....	0,11%

Der Träger wurde 2 Stunden lang bei 500°C getrocknet und mehrfach mit einer Lösung aus Ruthenium(III)-chlorid getränkt. Der imprägnierte

Es ist bekannt, zur Herstellung von Chlor Chlorwasserstoff im Gemisch mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhter Temperatur mit einem Katalysator in Berührung zu bringen. Beim Deacon-Verfahren werden Kupferverbindungen als Katalysator verwendet. Es sind auch Verbindungen anderer Metalle als Katalysatoren für diese Oxydation verwendet worden. Im allgemeinen liegt aber bei diesen bekannten Verfahren die prozentuale Umwandlung wesentlich unterhalb jener, die dem Gleichgewicht entsprechen würde. Erst vor kurzem wurden hierin mit Kombinationen von Verbindungen von Kupfer, Seltenen Erden und Alkalimetallen Verbesserungen erzielt. Für das Gleichgewichtsverfahren der österreichischen Patentschrift 228 744 wird ein Kontakt verwendet, der Kupferchlorid(e), Seltene Erdmetallchlorid(e) und Alkalimetallchlorid(e) im Atomverhältnis  $SE/Cu \geq 0,1$  und Alkalimetall/Cu = 0,6 bis 3 sowie gegebenenfalls noch Silber-, Blei- oder Zinnchlorid auf porösem Trägermaterial enthält. Mit einem angegebenen Durchsatz von 79% wird eine gute Annäherung an das bei 79,5% liegende Gleichgewicht erreicht. Jedoch muß relativ viel Katalysator eingesetzt werden, und der Durchsatz beträgt nur 40 l/kg · h.

Es hat sich nun gezeigt, daß Rutheniumverbindungen überraschenderweise wesentlich wirksamere Katalysatoren für die Oxydation von Chlorwasserstoff in der Gasphase sind und mit diesen Katalysatoren das Gleichgewicht bei verhältnismäßig niederen Temperaturen mit wesentlich höherem Durchsatz erreicht wird.

Die Erfindung betrifft daher die Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoffen und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur und ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator eine oder mehrere Rutheniumverbindungen verwendet.

Eine sehr brauchbare Rutheniumverbindung ist Ruthenium(III)-chlorid. Zur Oxydation von Chlorwasserstoff werden Temperaturen zwischen 250 und 500°C angewandt. Temperaturen zwischen 325 und 400°C werden bevorzugt, aber das Verfahren kann auch gut oberhalb von 400°C durchgeführt werden.

Das Verfahren kann gut bei Atmosphärendruck durchgeführt werden. Druckanstieg bedingt eine Verlagerung des Gleichgewichtes in Richtung Chlor und Wasser und kann daher günstig sein. Obwohl allgemein der Arbeitsdruck nicht außerhalb des

Träger wurde bei 100° C getrocknet und schließlich 3 Stunden lang im Luftstrom auf 250° C erhitzt.

Die Konzentration der Lösung an Ruthenium(III)-chlorid wurde in verschiedenen Versuchen variiert, um Katalysatoren mit verschiedenem Rutheniumgehalt zu erhalten. Der Rutheniumgehalt wurde als Gewichtsprozent des Metalls, bezogen auf die Summe von Metall und Träger, berechnet.

#### Herstellung von Chlor

Chlorwasserstoffgas und Luft wurden im stöchiometrischen Verhältnis bei Atmosphärendruck und mit einer Geschwindigkeit von 60 l/h HCl pro kg

10

Katalysator geleitet. Der prozentuale Anteil von Ruthenium im Katalysator und die Temperatur wurden variiert.

Die folgende Tabelle gibt die Werte für die prozentuale Umwandlung und zum Vergleich die Gleichgewichtswerte.

% Ru	Temperatur, °C		
	300	325	350
5,00	—	40	56
8,21	44	66	76
12,91	46	67	79
Gleichgewicht	85	82	79,5